

令和5年度

東北大学大学院工学研究科

応用化学専攻・化学工学専攻・バイオ工学専攻

東北大学大学院環境科学研究科

先端環境創成学専攻（化学・バイオ群）

[博士課程前期2年の課程]

一般選抜試験

[基礎科目]

【本学部化学・バイオ工学科卒業（見込）の者】

I 注意事項

1. 無機・物理化学，有機化学，生物化学，化学工学
以上4科目を全て解答すること。
2. 試験時間は13:30～16:30である。
3. 配布された問題冊子，解答用紙，および草案紙は，試験終了後すべて提出すること。

II 解答上の注意

1. 解答用紙は1科目につき1枚使用すること。ただし，解答用紙の裏面も使用してよい。
2. 解答用紙の「受験記号番号」記入欄に，受験記号番号を記入すること。解答用紙に名前を記入してはならない。
3. 解答用紙の「科目名」記入欄に，選択する科目名を記入すること。

令和5年度

東北大学大学院工学研究科

応用化学専攻・化学工学専攻・バイオ工学専攻

東北大学大学院環境科学研究科

先端環境創成学専攻（化学・バイオ群）

[博士課程前期2年の課程]

一般選抜試験

[基礎科目]

【他系，他学部，他大学からの受験者】

I 注意事項

1. 無機・物理化学，有機化学，生物化学，化学工学
以上4科目の中から，3科目を選択して解答すること。
2. 試験時間は14：15～16：30である。
3. 配布された問題冊子，解答用紙，および草案紙は，試験終了後すべて提出すること。

II 解答上の注意

1. 解答用紙は1科目につき1枚使用すること。ただし，解答用紙の裏面も使用してよい。
2. 解答用紙の「受験記号番号」記入欄に，受験記号番号を記入すること。解答用紙に名前を記入してはならない。
3. 解答用紙の「科目名」記入欄に，選択する科目名を記入すること。

無機・物理化学

【問1】以下の設問に答えよ。

1) 図1にH原子の ns 軌道の動径 r の動径分布曲線 ($4\pi r^2\psi^2$, ψ は波動関数)を示す。以下のi)~iii)に答えよ。

i) $2s$ 軌道の動径分布曲線は①~③のどれか,番号で答えよ。

ii) i)の答えの根拠を2つあげ,簡潔に述べよ。

iii) 図1の横軸である相対半径は,ある距離を単位として示されている。それは何か答えよ。

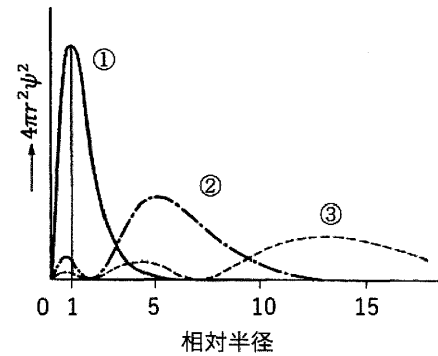
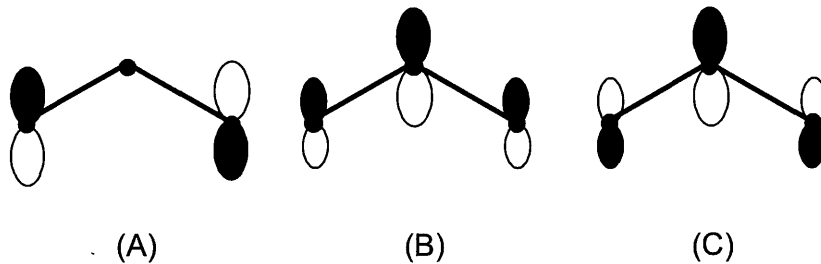


図1 H原子の ns 軌道の動径分布曲線

2) 亜硝酸イオン NO_2^- について,以下のi)~iii)に答えよ。

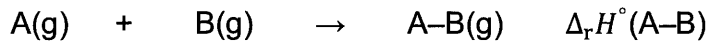
i) 共鳴構造をルイス構造式で表し,各原子の形式電荷を示せ。

ii) 1つのN原子と2つのO原子からの合計3つの p_z 軌道から3つの π 分子軌道が形成される。その概形を下図に示す。エネルギーが最も低い結合性の軌道はどれか,(A),(B),(C)の記号で答えよ。



iii) 亜硝酸イオン NO_2^- は,さらに電子1つを受け入れて2価の陰イオン NO_2^{2-} にはなりにくい。その理由を述べよ。

3) 酸と塩基に対するドラゴ-ウエイランドパラメーターを用いて、酸・塩基に基づく錯形成反応



の標準反応エンタルピー $-\Delta_r H^\circ$ は、

$$-\Delta_r H^\circ(A-B)/(kJ \cdot mol^{-1}) = E_A E_B + C_A C_B$$

と求めることができる。ただし、(g)は気体状態を示す。また、パラメーター E および C は、“静電的”および“共有結合性”の因子を表す。図2は、中性の酸と塩基のいくつかについて、ドラゴ-ウエイランドパラメーターをプロットしたものである。グラフ中のプロットの黒印は酸、白抜き印は塩基を、また、酸と塩基の分類として、丸印は硬い、四角印は中程度の、三角印は軟らかい酸または塩基を表す。以下の i) と ii) に答えよ。

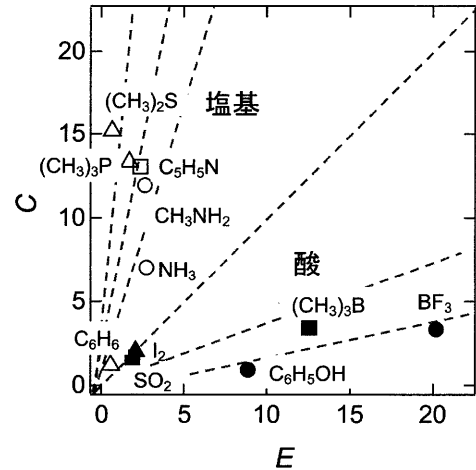


図2 中性の酸と塩基に対するドラゴ-ウエイランドパラメータープロット

i) 以下の文章の ~ に入る最も適切な語句を答えよ。

「HSAB原理を導入した R. G. Pearson によれば、図2のグラフの傾き C/E で、酸ではその傾きが ほど硬く、塩基では傾きが ほど軟らかいとみなされると主張している。つまり、硬い酸は 因子が支配的で、軟らかい塩基は 因子が支配的であると言える。そうであれば、酸と塩基が同じ種類の または の因子に対し、共に 感受性を持つ場合は、パラメーター E および C から算出した $-\Delta_r H^\circ$ が大きくなり、その酸-塩基結合の安定性は大きくなる。このことから、ドラゴ-ウエイランドパラメーターは、HSAB原理を定量的に説明する試みであると解釈することもできる。」

ii) 図3の塩基性溶液中での銀のフロスト図から、 Ag^{2+} の熱力学的安定性について述べよ。また、 Ag^+ が軟らかい酸であることに着目して、 Ag^+ はアンモニア錯体(□)よりシアノ錯体(O)の方がより安定である理由を述べよ。

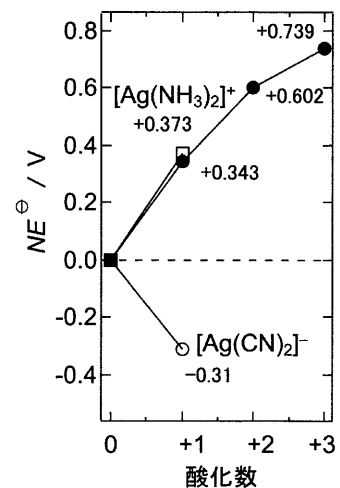


図3 銀の塩基性溶液中でのフロスト図

【問2】単原子分子の完全気体(理想気体)Aに関する以下の設問に答えよ。必要に応じ、下の囲みに示した式, 物理定数, 数値等を用いて良い。

- 1) 温度 T における気体 A のモル内部エネルギー $U_m(T)$ は式(1)で与えられる。

$$U_m(T) = U_m(0) + (3/2)RT \quad (1)$$

ここで R は気体定数である。気体 A のモル定容熱容量 $C_{V,m}$ の値を求めよ。

- 2) 物質質量 n の気体 A を温度 T_i から T_f まで定容で可逆的に加熱した。このときの気体 A のエントロピー変化 ΔS を表す式を導出せよ。解答には導出過程を記すこと。
- 3) 温度 T , 圧力 p にある物質質量 n の気体 A を体積 V_i から V_f まで等温可逆膨張させる。このときの気体 A の ΔS を表す式を導出せよ。解答には導出過程を記すこと。
- 4) 始状態 300 K, 1.00 bar, 1.00 dm³ の気体 A を終状態 600 K, 2.00 dm³ まで加熱して膨張させた。このときの気体 A の ΔS の値を計算せよ。ただし, この加熱・膨張過程で気体の出入りは無いものとする。解答には計算過程を記すこと。

完全気体 (理想気体) について $C_{p,m} - C_{V,m} = R$

$C_{p,m}$: モル定圧熱容量

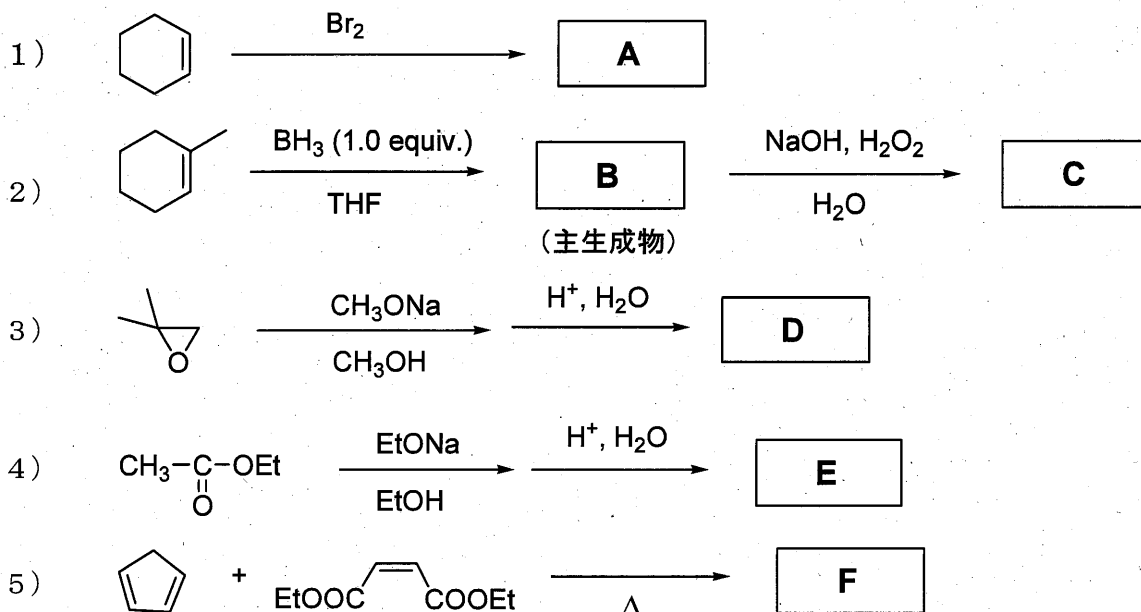
$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

1 bar = 10⁵ Pa

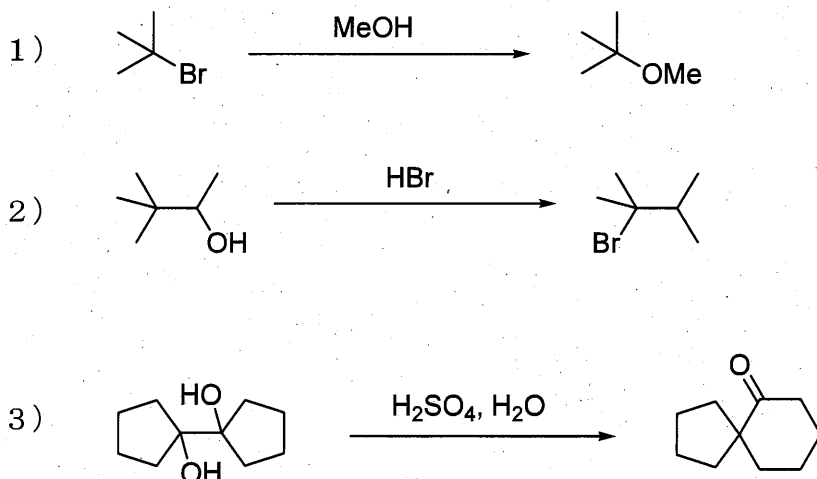
1 J = 1 Pa · m³

有機化学

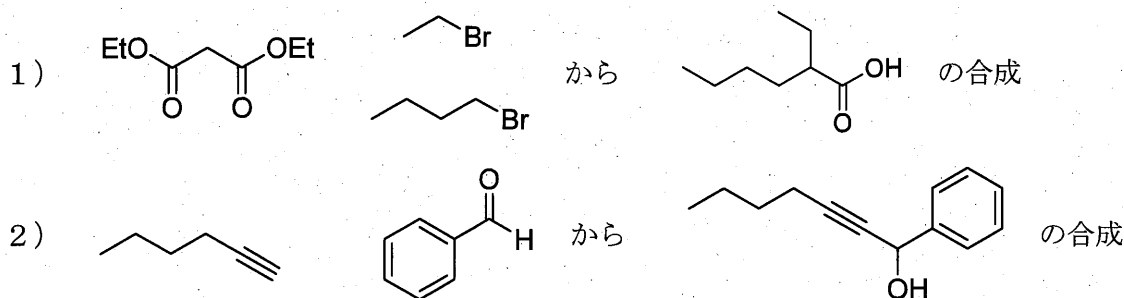
【問1】 1) ~ 5) の反応の主生成物 **A**~**F** を化学構造式で書け。シス-トランス異性体のどちらかが選択的に生成する場合は、生成物の立体化学がわかるように書け。ただし、鏡像異性体は区別しなくてよい。



【問2】 1) ~ 3) の反応に関し、反応機構をそれぞれ書け。なお、反応中間体の構造を示し、電子の動きは巻矢印で示すこと。



【問3】 1), 2) に関して, 左に示した化合物から右に示した生成物を合成する反応経路を示せ。必要であれば適当な酸または塩基を用いてよい。



【問4】 以下の文章を読み, 1), 2) に答えよ。

分子式 $C_{12}H_{16}O_2$ のエステルを水酸化ナトリウム水溶液で加水分解した後, 塩酸で中和すると化合物 **G** と化合物 **H** が得られた。**G** の分子式は $C_8H_8O_2$ であり, 図1の 1H NMR スペクトルを示した。一方, **H** の分子式は $C_4H_{10}O$ であり, 図2の 1H NMR スペクトルを示した。

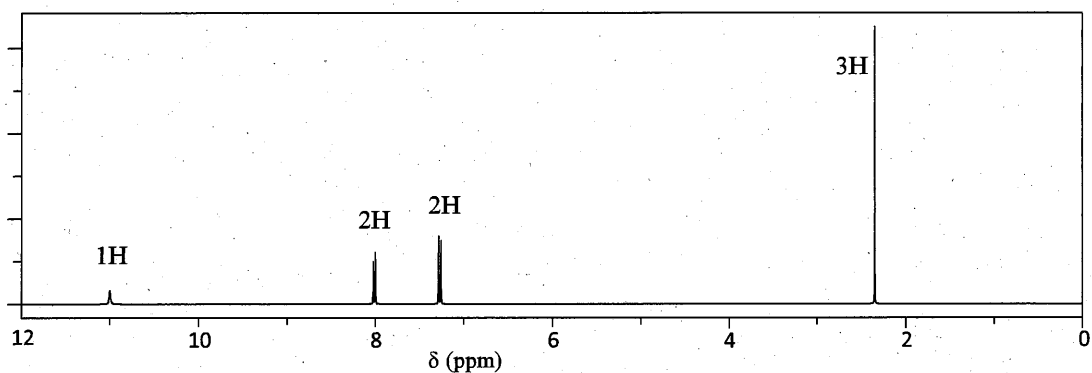


図1 化合物 **G** の 1H NMR スペクトル ($CDCl_3$ 溶媒中)

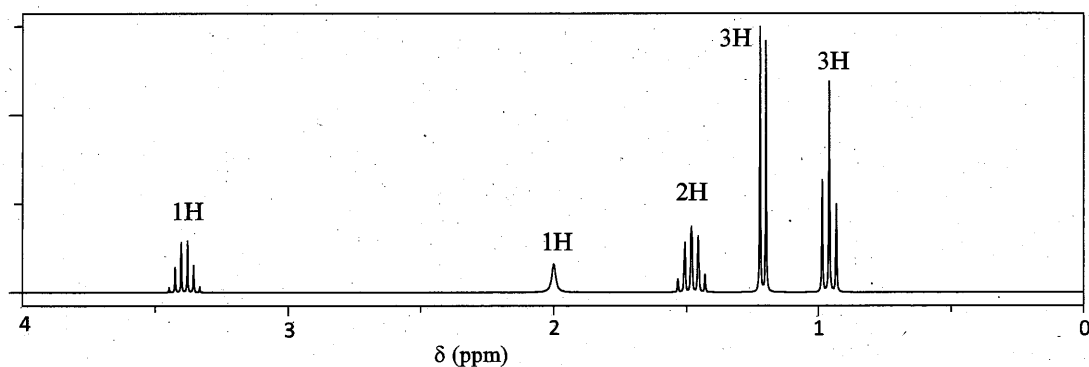


図2 化合物 **H** の 1H NMR スペクトル ($CDCl_3$ 溶媒中)

- 1) **G**, **H** を化学構造式で示せ。
- 2) 図2の化合物 **H** の5種類のピークを帰属し, その結果を示せ。

生物化学

【問1】以下の文章を読み、設問に答えよ。必要であれば表1を参照せよ。

ユニークな生理活性を示す未知のタンパク質 X をある生物から単離した。このタンパク質 X を還元カルボキシメチル化したのちトリプシンを作用させたところ、多数のペプチド断片が生成した。トリプシンはペプチド・タンパク質のリシン残基またはアルギニン残基のカルボニル側のペプチド結合を切断する。これらのペプチド断片をクロマトグラフィーにより精製単離し、(i)それぞれのアミノ酸配列を決定した。これらのペプチドのうち、ペプチド T1, T2, T3, T4, T5 のアミノ酸配列は、アミノ酸の3文字表記にて記載すると以下のとおりであった。

ペプチド T1: Ala-Ser-Phe-Gly-Asn-Lys

ペプチド T2: Gly-Arg

ペプチド T3: Trp-Glu-Val-Asp-Ser

ペプチド T4: Val-Gly-Gln-Ala-Asn-Ser-Ser-Phe-Lys

ペプチド T5: Trp-Ser-Ala-Arg

表1 いくつかのアミノ酸の側鎖の構造

アミノ酸の名称 (略号)	側鎖
グリシン (Gly)	-H
アラニン (Ala)	-CH ₃
バリン (Val)	-CH(CH ₃) ₂
フェニルアラニン (Phe)	-CH ₂ C ₆ H ₅
トリプトファン (Trp)	3-indolylmethyl-
セリン (Ser)	-CH ₂ OH
アスパラギン (Asn)	-CH ₂ CONH ₂
グルタミン (Gln)	-CH ₂ CH ₂ CONH ₂
アスパラギン酸 (Asp)	-CH ₂ COOH
グルタミン酸 (Glu)	-CH ₂ CH ₂ COOH
リシン (Lys)	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂
アルギニン (Arg)	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ NHC(NH)NH ₂

- 1) 下線部 (i) について、ペプチドのアミノ酸配列を決定する方法を1つあげ、その名称を記せ。
- 2) ペプチド T1, T2, T3, T4, T5 のなかで、等電点が最も低いものはどれか。
- 3) このタンパク質 X の C 末端アミノ酸は何か。
- 4) このタンパク質 X の全アミノ酸配列を決定するために、タンパク質 X の残されたサンプルを用いてさらに行うべき実験を説明せよ。

【問2】以下の文章を読み、設問に答えよ。

酵素では、アミノ酸が脱水縮合して形成したポリマーが適切な立体構造へ折りたたまれることによって、基質特異性と反応特異性を示す活性部位が構築される。一般的な酵素の基質濃度に対する反応初速度はミカエリス・メンテンの式で記述することができ、基質濃度が低いときには 的な変化を示すが、基質濃度が高いところでは 的に変化する。酵素反応は溶液の pH に影響を受け、反応特性を変化させることがある。乳酸からピルビン酸を生成する⁽ⁱ⁾乳酸デヒドロゲナーゼの酵素反応は、中性条件では乳酸の生成へ平衡が偏っているが、塩基性へ変化させるとピルビン酸の生成へ偏る。また、乳酸やピルビン酸に構造が似ている⁽ⁱⁱ⁾オキサミン酸は阻害剤として働く。

酵素の中には、基質との結合によって反応活性が変化するアロステリック酵素があり、反応初速度は基質濃度に対して 的に変化する。アスパラギン酸カルバモイル転移酵素(ATCアーゼ)では⁽ⁱⁱⁱ⁾シチジン三リン酸(CTP)が阻害剤として働くが、酵素の活性部位とは異なった領域に結合する。

- 1) 空欄 , , に入る最も適切な語句を下の語群からそれぞれ選び、答えよ。

<語群>

0次関数、一次関数、二次関数、三次関数、指数関数、対数関数、ガウス関数、シグモイド関数、ステップ関数

- 2) 下線部(i)における乳酸デヒドロゲナーゼの活性部位ではヒスチジン残基が重要な役割を果たしている。その役割についてヒスチジン側鎖の化学構造を使って説明せよ。ただし、電荷をもたないときのヒスチジン側鎖の化学構造は下図に示す。

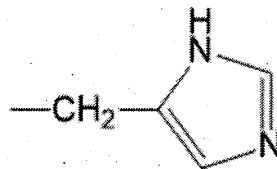


図 電荷をもたないときのヒスチジン側鎖の化学構造

- 3) 下線部(ii)について、オキサミン酸は競合阻害剤として働く。オキサミン酸を添加したとき、見かけ上のミカエリス定数と触媒定数はそれぞれどのように変化するか、答えよ。
- 4) 下線部(iii)について、CTP が酵素の活性部位とは異なった領域に結合してアロステリック的な阻害剤として働く機序を説明せよ。

【問3】 以下の設問に答えよ。

- 1) 脂質二重層内における脂質分子の運動は、同一層内の側方拡散と比べて垂直方向の移動（フリップ・フロップ）の方が起こりにくい。脂質分子のフリップ・フロップが起こりにくい理由について、どのようなエネルギー障壁があるかに着目し説明せよ。
- 2) 脂質分子における双性イオンについて説明せよ。
- 3) グリセロリン脂質やスフィンゴ脂質の構造に関する以下の説明文 i ~ v のそれぞれについて、A) グリセロリン脂質のみ、B) スフィンゴ脂質のみ、C) グリセロリン脂質とスフィンゴ脂質の両方、の説明としてあてはまるものを1つ選び記号 A) ~ C) で答えよ。
 - i. 親水部（頭部）にホスホリルコリン基 $\left(-\text{O}-\overset{\text{O}^-}{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{P}}-\text{O}-\text{(CH}_2\text{)}_2\text{N}^+\text{(CH}_3\text{)}_3\right)$ をもつ分子がある。
 - ii. 炭化水素鎖尾部と頭部の境界に $\text{C}=\text{C}$ 二重結合がある。
 - iii. 炭化水素鎖尾部と頭部の境界にアミド結合がある。
 - iv. 炭化水素鎖尾部と頭部の境界にエステル結合がある。
 - v. 炭化水素鎖尾部に $\text{C}=\text{C}$ 二重結合が含まれる場合がある。
- 4) 生体膜の中（あるいは近傍）に膜タンパク質が存在する形態は主に3つの型に分類できる。その3つの型の名称をすべて答えよ。
- 5) 膜タンパク質を含まない純粋なグリセロリン脂質二重層における膜透過性について、以下の4種の物質について膜透過係数の大きい順に並べよ。

グルコース, 窒素, Na^+ , 水

【問4】以下の文章を読んで、設問に答えよ。

1) 下記の i) ~ iv)の反応を触媒する解糖に関する酵素を語群 (A~J) の中から選び、それぞれ記号で答えよ。ただし、解答は1つとは限らない。また、語群の酵素は、複数回選択してもよい。

- i) グルコースにリン酸基を付与する。
- ii) 六炭糖を2つの三炭糖に分解する。
- iii) NADHを生産する。
- iv) 基質レベルのリン酸化にかかわる。

<語群>

- A. アルドラーゼ
- B. エノラーゼ
- C. グルコース-6-リン酸イソメラーゼ
- D. グリセルアルデヒド-3-リン酸デヒドロゲナーゼ
- E. トリオースリン酸イソメラーゼ
- F. ピルビン酸キナーゼ
- G. ヘキソキナーゼ (グルコキナーゼ)
- H. ホスホグリセリン酸キナーゼ
- I. ホスホグリセリン酸ムターゼ
- J. 6-ホスホフルクトキナーゼ

2) 嫌気性細菌などでは、オキサロ酢酸を初発物質とするクエン酸回路の逆方向となる還元的な酵素反応が起こる。この酵素反応の役割を説明せよ。

3) グリオキシル酸経路には、クエン酸回路と重複する酵素反応がいくつかあるが、両代謝経路の役割は異なる。それぞれの役割について、その違いがわかるように説明せよ。

化学工学

【問1】乾燥に関する以下の文章を読み、文章中の空欄 ア ~ カ に当てはまる適切な文字式を答えよ。

乾燥操作は建材や陶磁器、食品の製造など、生産プロセスの中で多用される。また、液体の蒸発潜熱が顕熱と比較して大きいため、乾燥操作はエネルギーを多く消費するプロセスの一つである。さて、乾燥温度が低く、風量の大きな熱風受熱式移送乾燥機などでは熱効率 η (乾燥を目的として装置に投入した熱量のうち目的の含水率 (水分) まで乾燥させるために材料に与えられた熱量の割合) を高めるために、排気の一部を外気と混合して循環利用する場合がある。

図1に排気の一部を循環利用する熱風乾燥プロセスのフローシートを示す。図中の W_D は無水材料の供給速度であり、 w_2 および w_3 は、それぞれ乾燥機の入口および出口の含水率 (乾量基準) である。 G_0 および G_R は乾き空気質量基準の熱風流量および循環利用する熱風流量、 T および H は温度および絶対湿度であり、添え字は図中の各流れを表す。 Q_H はヒーターで供される熱量である。また系内の湿り空気の比熱 c_H は一定とみなし、系からの熱損失はないものとする。

乾燥機における物質収支を考えると、単位時間当たりの含水材料中の水分の蒸発量と熱風が得る水分の量が相等しいため、次式が成り立つ。

$$\boxed{\text{ア}} = \boxed{\text{イ}} \quad (1)$$

次に熱収支を考える。乾燥機において消費される熱量 Q は、材料の加熱に要する顕熱 Q_s と水分の蒸発に要する潜熱 Q_L の和となるので、熱風が乾燥機で失う熱量との収支をとると、

$$Q = Q_s + Q_L \doteq \boxed{\text{ウ}} \quad (2)$$

となる。このとき、ヒーター部における熱収支は次式となる。

$$Q_H \doteq \boxed{\text{エ}} \quad (3)$$

一方で、この乾燥プロセスの熱効率 η は、その定義より、既出の熱量で表すと次式となる。

$$\eta \doteq \boxed{\text{オ}} \quad (4)$$

また、式(2)と(3)より、 η は各位置の熱風温度を用いて、次式のように表すこともできる。

$$\eta \doteq \boxed{\text{カ}} \quad (5)$$

排気の循環利用はエネルギー的には有利であるものの、外気よりも湿度の高い熱風を循環するため、排気の混合割合 (循環率) を増加しすぎると熱風と被乾燥物との湿度差が減少し、所望の含水率まで乾燥できなくなる。このため、最適な循環率が存在する。

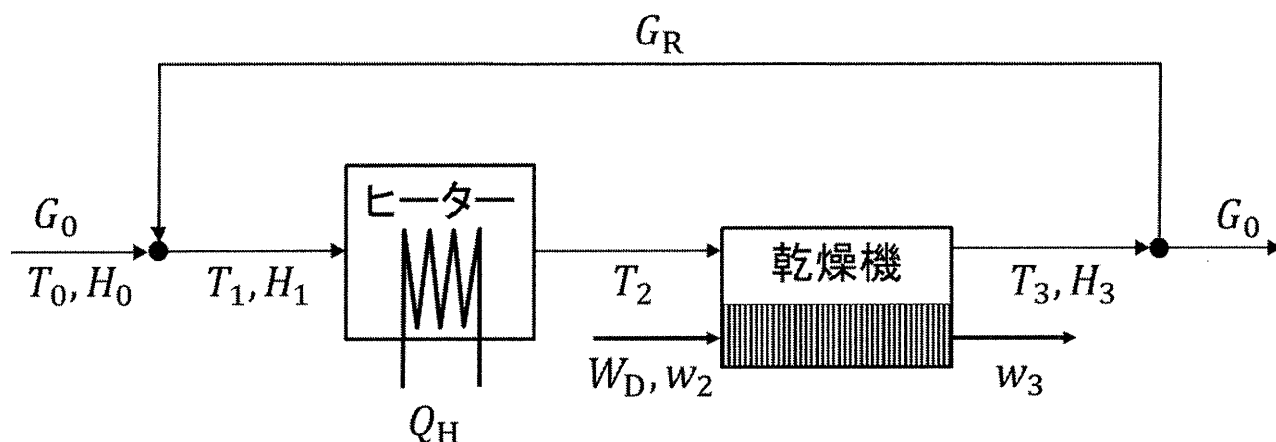


図1 熱風乾燥プロセスのフローシート

【問2】伝熱と調湿に関する以下の文章を読み、設問に答えよ。

物体内のある位置において熱の流れ方向に直角な面を考える。この単位面積を単位時間に通過する熱量を **ア** といい、これを q とすると、熱伝導率 λ 、温度 T 、熱の流れ方向の距離 x を用いて

$$q = -\lambda \cdot \text{イ} \tag{6}$$

と表される。これを **ウ** の熱伝導法則という。

一方、固体表面と面に接する流体との間の熱移動現象は対流熱伝達と呼ばれ、**エ** の冷却の法則によれば、**ア** は熱伝達率 h と固体表面と流体との温度差 ΔT を用いて

$$q = \text{オ} \tag{7}$$

で表される。

近年、さらなる省エネルギーを達成するために、住宅の断熱性能の向上が求められている。住宅において熱通過率（総括伝熱係数、熱貫流率）が大きいのはドアや窓などの開口部であり、開口部の面積の縮小や熱通過率の低減がいつその省エネルギー化のためには有効である。このため、窓枠の樹脂化や複層（ペア）ガラスの設置が温暖地域でもよく見られるようになってきた。そこで、どの程度ガラスの複層化が省エネルギーに効果があるのかを求めてみる。図2に単板ガラスと複層ガラスの模式図を示す。ガラス板は厚さ 3.00 mm であり、複層ガラスの板の間隔 l は 12.0 mm である。ガラスの熱伝導率 λ_g は 1.00 W/(m·K)、乾燥空気の熱伝導率 λ_g は 2.50×10^{-2} W/(m·K) であり、ガラス板間の空気の流動はないものとみなしてよく、空気とガラス板間の熱抵抗は無視できる。また、室外側の熱伝達率 h_o は 20.0 W/(m²·K)、室内側の熱伝達率 h_i は 5.00 W/(m²·K) とし、熱放射による伝熱は無視できるものとする。

夏季に室外および室内の空気の温度が 35.0°C および 25.0°C で一定に保たれており、形成される温度分布が定常に達していると仮定すると、単板ガラスの場合の熱通過率の値は **カ** で

あるのに対して、複層ガラスの場合の熱通過率の値は **キ** となる。すなわち、窓ガラスの部分の熱通過に限れば、単板ガラスから複層ガラスに変更すれば、室内外の温度差を保つためのエアコンの空調負荷は、**ク** %まで減少させることができる。

一方で、冬季においてはガラス面への結露が発生することがある。室内と室外の温度以外の諸条件が夏季の場合と同一であると仮定すると、室内の空気の温度および露点温度がそれぞれ 20.0°C および 10.0°C に保たれる場合、結露時の凝縮潜熱を無視すれば、単板ガラスの場合は室外の温度が **ケ** $^{\circ}\text{C}$ まで低下すると結露するが、複層ガラスの場合は室外温度が **コ** $^{\circ}\text{C}$ に低下するまで結露しないことがわかる。

- 1) 文章中の空欄 **ア** ~ **コ** に当てはまる適切な数値、語句または文字式を答えよ。
 なお、数値は有効数字を3桁とし、導出過程も記述すること。
- 2) 複層ガラスの板の間隔 l を変化させた実験を行い q を測定すると、どのように変化するかを答案用紙に縦軸を q 、横軸を l にとってその概形を図示せよ。また、 l に対して q がそのような概形をとる理由を100字以内で記せ。

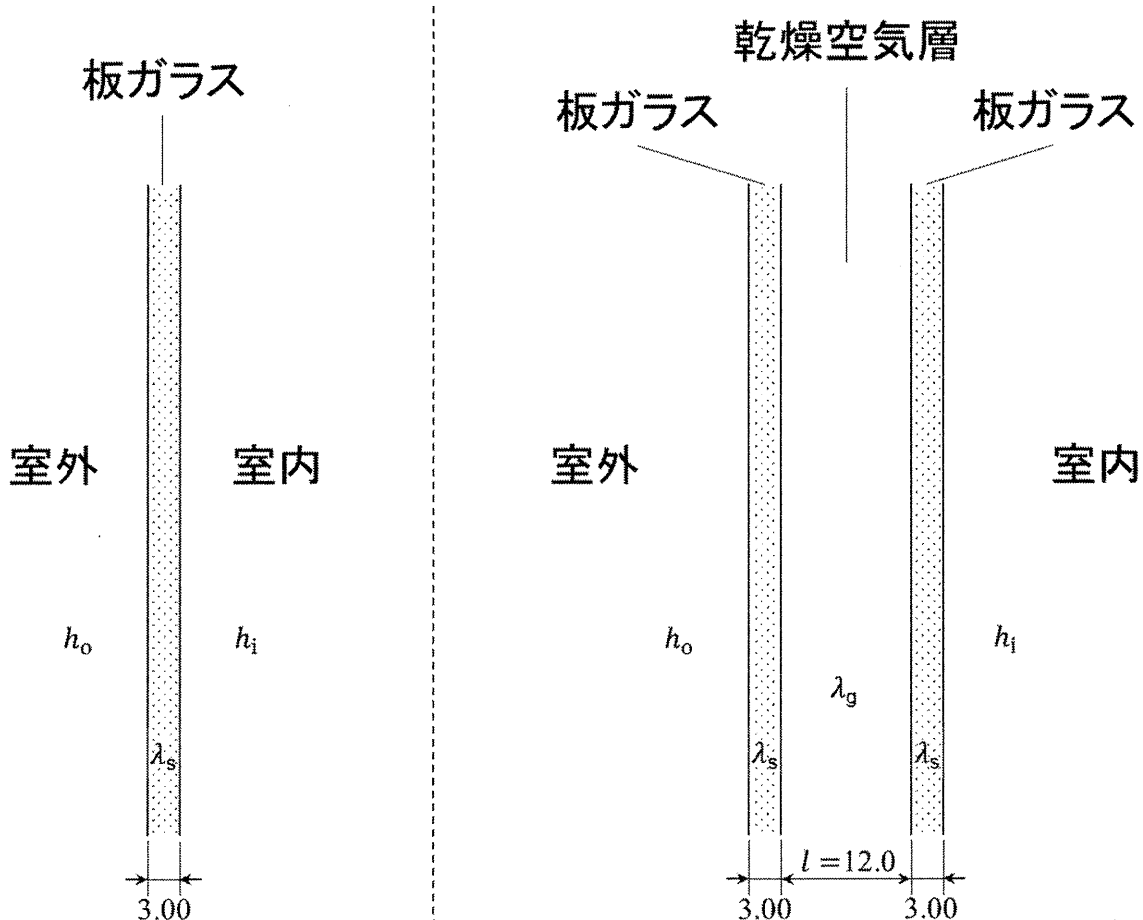


図2 単板ガラスと複層ガラスの模式図 (図中の数値の単位は mm)